1 / 522573 PCT/JP03/09491X PCT/PTO 28 JAN 2005

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

RECEIVED 15 AUG 2003

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 9月18日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-272054

[ST.10/C]:

[JP2002-272054]

出 願 人 Applicant(s):

独立行政法人産業技術総合研究所

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月27日

特 許 庁 長 官 Commissioner, Japan Patent Office



特2002-272054

【書類名】

特許願

【整理番号】

324-02392

【あて先】

特許庁長官 殿

【国際特許分類】

H01L 35/14

【発明者】

【住所又は居所】

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総

合研究所つくばセンター内

【氏名】

山口 栄雄

【発明者】

【住所又は居所】

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総

合研究所つくばセンター内

【氏名】

岩村 保雄

【発明者】

【住所又は居所】

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総

合研究所つくばセンター内

【氏名】

山本 淳

【特許出願人】

【識別番号】

301021533

【氏名又は名称】

独立行政法人産業技術総合研究所

【代表者】

吉川 弘之

【電話番号】

0298-61-3280

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸化窒化物熱電変換材料

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式: $A1_zGa_yIn_xM_uR_vO_sN_t$ (式中、Mは遷移元素であり、Rは希土類元素である。 $0\le z\le 0$. 7、 $0\le y\le 0$. 7、0. $2\le x\le 1$. 0、 $0\le u\le 0$. 7、 $0\le v\le 0$. 05、0. 9 $\le x$ 0. 7、0. $4\le x\le 1$. 2の範囲であり、かつx+y+z=1である。)で表される元素組成からなり、100C以上の温度におけるゼーベック係数の絶対値が $40\mu V/K$ 以上であることを特徴とする酸化窒化物熱電変換材料。

【請求項2】 前記元素組成の電気抵抗率が、10⁻³Ω m以下であることを特徴とする請求項1に記載の酸化窒化物熱電変換材料。

【請求項3】 Mが、Ni、Fe、Co及びMnから選ばれる少なくとも一種の遷移元素である請求項1または2に記載の酸化窒化物熱電変換材料。

【請求項4】 Rが、Gd、Sc、Sm、Tb及びDyから選ばれた少なくとも一種の希土類元素である請求項1または2に記載の酸化窒化物熱電変換材料

【請求項5】 アモルファス構造を有する少なくとも一つを含むものである 請求項1~4のいずれか1項に記載の酸化窒化物熱電変換材料。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、高いゼーベック係数と低い電気抵抗率を有する酸化窒化物(オキシナイトライド)熱電変換材料に関するものである。

[0002]

【従来の技術】

現在、清掃工場等におけるごみ焼却、原子力発電、自動車のエンジンなどから 発生する熱エネルギーの大部分は、他のエネルギーに変換されることなく大気中 に廃棄されている。これらの大気中に廃棄されている熱エネルギーを電気エネル ギーに直接変換する熱電変換は、エネルギー効率の向上に極めて有効な手段であ る。この熱電変換法は、ゼーベック効果を利用したものである。この方法は、場所を取る発電設備は全く必要がなく、ガスの放出もないという利点があり、温度 差さえ存在すれば、原理的には、特別なメンテナンスを要することなく、半永久 的に使用できることから、コストの面でも有効である。

[0003]

このように、熱電発電は、エネルギー問題の解決の一端を担う技術として期待 されているが、これを実用化させるには、高い熱電変換効率を有する熱電材料が 必要である。

ところで、熱電材料の性能は、次の式(1)で表される性能指数または式(2)で表される出力因子により定義される。

式(1)

性能指数=[ゼーベック係数(V/K)]²/([抵抗率(Ωm)]・[熱伝導率(W/mK)]) 式(2)

出力因子=[ゼーベック係数(V/K)]²/[抵抗率(Ωm)]

[0004]

一般に、熱電材料は、性能指数が高いほど熱電変換効率が高くなり、性能指数の絶対値は、通常金属では 10^{-6} /K程度、半導体では 10^{-5} /K程度であり、最適化された熱電材料では 10^{-4} /Kから 10^{-3} /Kのオーダーとなる。同様に、出力因子は 10^{-5} W/mK 2 から 10^{-3} W/mK 2 のオーダーで発電利用が可能になる。また、高温の熱を利用するため、耐熱性、化学的耐久性等に優れた熱電変換材料であることが強く求められる。

[0005]

現在、熱電変換材料としてはBi₂Te₃やPbTeが用いられているが、これらの熱電変換効率は5%前後と小さく、使用温度も前者で200℃程度、後者でも400℃程度のものであって、高温の熱源には適用できないという問題がある。また、大気中等では酸化による特性低下が起こるため、不活性ガスにより密閉する等の処置が必要とされている。さらに、両者とも、環境に負荷を与える毒性元素を含んでいることも、応用範囲の拡大に大きな障害となっている。そこで、これらの問題点を克服できる熱電変換用材料の開発が要望されている。



【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来の技術における上記した実状に鑑みてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、低毒性の元素により構成され、耐熱性及び化学的耐久性等に優れ、高い熱電変換効率を有する熱電変換材料を提供することにある。

[0007]

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記した従来の熱電変換材料における問題点を解消するべく種々の研究を重ねた結果、遷移元素、希土類元素、A1、Ga、In、N及びOから選ばれる元素を構成元素として含む特定組成の酸化窒化物熱電材料が、高いゼーベック係数と低い電気抵抗率を有することから熱電変換材料として有用であることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

[0008]

すなわち、本発明の酸化窒化物熱電材料は、

一般式:Al_zGa_vIn_xM_uR_vO_sN_t

(式中、Mは遷移元素であり、Rは希土類元素である。 $0 \le z \le 0$. 7、 $0 \le y \le 0$. 7、0. $2 \le x \le 1$. 0. $0 \le u \le 0$. 7、 $0 \le v \le 0$. $0 \le x \le 0$. 9 $0 \le x \le 1$. 2の範囲であり、かつx + y + z = 1である。)で表される元素組成からなり、 $1 \circ 0 \circ 0 \circ 0$ 以上の温度におけるゼーベック係数の絶対値が $1 \circ 0 \circ 0 \circ 0 \circ 0$ 0 の他又/K以上であることを特徴とする。この酸化窒化物熱電材料は、電気抵抗率が $1 \circ 0 \circ 0 \circ 0 \circ 0$ 0 の以下であることが好ましい。

[0009]

また、本発明の酸化窒化物熱電変換材料は、上記一般式において、遷移元素MがNi、Fe、Co及びMnから選ばれる少なくとも一種が好ましく、また、希土類元素RはGd、Sc、Sm、Tb及びDyから選ばれる少なくとも一種が好ましい。さらに、本発明の窒化物熱電変換材料は、上記一般式で表される組成からなり、アモルファス構造を有する少なくとも一つを含むものであることが好ましい。

[0010]

【発明の実施の形態】

本発明の酸化窒化物熱電材料は、A1、Ga及びInから選ばれる少なくとも 1種の金属、酸素原子(O)及び窒素原子(N)を必須成分とし、必要に応じて 遷移元素及び希土類元素を含むものであって、一般式

 $A 1_z G a_y I n_x M_u R_v O_s N_t$ で表される成分組成からなるものである。

[0011]

上記式中の組成比において、Ino割合を示すxの値は、 $0.2 \le x \le 1.0$ の範囲であるが、好ましくは $0.3 \le x \le 0.8$ であり、また、Gao割合を示すyの値は、 $0 \le y \le 0.7$ の範囲であるが、好ましくは、 $0.1 \le y \le 0.3$ であり、また、A1o割合を示すzの値は、 $0 \le z \le 0.7$ の範囲であるが、好ましくは、 $0 \le z \le 0.2$ である。ただし、x + y + z = 1の条件を満たすことが必要である。

さらに、Oの割合を示すsの値は、0. $4 \le s \le 1$. 2の範囲であるが、好ましくは、0. $5 \le s \le 1$. 1であり、OとNの和を示すs+tの値は、0. $9 \le s+t \le 1$. 7の範囲である。

遷移元素Mの割合を示すuの値は $0 \le u \le 0$. 7の範囲であり、また、希土類元素の割合を示すvの値は $0 \le v \le 0$. 05の範囲である。

[0012]

本発明の酸化窒化物熱電材料の特性としては、100 \mathbb{C} 以上の温度におけるゼーベック係数の絶対値が 40μ \mathbb{V}/\mathbb{K} 以上(-40μ \mathbb{V}/\mathbb{K} 以下)を有することが必要である。さらに、電気抵抗率が 10^{-3} Ω m以下を有するものであることが好ましい。



このような酸化窒化物熱電材料は、アモルファス構造を有するものである。この点を明確にするために、後述する実施例1で得られた酸化窒化物熱電変換材料についてのX線回折パターンを図1に示す。図1(a)は石英ガラス基板についてのパターンであり、図1(b)はその石英ガラス基板上に作製した酸化窒化物熱電変換材料の薄膜のパターンである。この図によれば、結晶化を示すと見られるピークは観測されず、ガラス基板と同様のブロードな曲線が観測され、アモルファス構造であることを示している。これらの結晶性は、成膜方法にも依存しており、スパッタ膜法を用いて比較的低温(100℃以下)で作製した直後の試料はアモルファス構造をとることが明らかになっている。

[0014]

また、図2は、後述する実施例1で得られたAlInON系試料のEDX分析パターンである。これらの組成分析により、Al、In、O、Nなどが主要な構成元素であることが分かる。

[0015]

上記特定組成比を有する酸化窒化物熱電材料は、100℃以上の温度で、絶対値が40μV/K以上(-40μV/K以下)のゼーベック係数を有するものであり、またその大部分は10⁻³Ωm以下の電気抵抗率を有するものである。本発明の酸化窒化物熱電材料はN型の電気伝導を示し、ゼーベック係数は負である。このように高いゼーベック係数と低い電気抵抗率を同時に有することにより、本発明の酸化窒化物熱電材料は高い熱電変換効率を発揮することができる。さらに、これらの酸化窒化物熱電材料は、耐熱性、化学的耐久性等の諸特性に優れているうえに、毒性の低い元素のみで構成されていることから、熱電変換材料として実用性の高いものである。

[0016]

本発明の酸化窒化物熱電材料の製法は、原料物質を所定の分量で供し、I)アルゴン、窒素及び酸素からなる混合ガス中でスパッタする、あるいはII)所定の原料を所定の分量で供することにより得ることができる。

その原料物質としては、薄膜作製を目的とする酸化窒化物熱電材料を形成し得

るものであれば特に限定されず、金属単体、酸化物、窒化物等を適宜使用できる。例えば、Ga源としては、Ga金属、GaN、トリメチルガリウム((CH_3)。Ga0、トリエチルGa0、塩化Ga1、Ga2、Ga2、Ga2、Ga2、Ga2、Ga2、Ga2、Ga2、Ga2、Ga2、Ga2、Ga2、Ga2、Ga2、Ga3、Ga3、Ga3、Ga3、Ga3、Ga3、Ga4、Ga4、Ga8、Ga8、Ga8、Ga8、Ga8、Ga9 Ga9 Ga

[0017]

本発明における薄膜作製手段は特に限定されず、スパッタ法、有機金属気相成長法、分子線エピタキシ法などの公知の薄膜形成法を採用できる。成膜時間及び温度については、目的とする酸化窒化物熱電材料が形成される条件であればよく、特に限定されないが、例えば、50~1100℃程度で、30分~3時間程度で成膜することが望ましい。

[0018]

生成する酸化窒化物熱電材料中の酸素及び窒素の量は、成膜時の酸素ガス分圧 、窒素ガス分圧、成膜温度等により制御することができる。

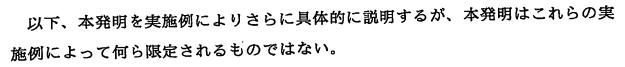
また、薄膜とすることが特性発現の本質ではないことから、試料形態は特に薄膜に限られるものではなく、GaN、AlN、InN、 Ga_2O_3 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 等や金属単体元素の原料粉末を所定量秤量し、高温において合金化して焼結する等の方法で作成したバルク体でも同様に熱電材料として有効である

[0019]

本発明の酸化窒化物熱電材料を熱電変換材料として用いた熱電変換素子の一例の模式図を図3に示す。熱電変換素子の構造は、公知の熱電変換素子と同様であり、高温部用基板1、低温部用基板2、P型熱電変換材料3、N型熱電変換材料4、電極5、導線6等により構成される熱電変換素子において、本発明の酸化窒化物熱電材料をN型熱電変換素子として用いればよい。

[0020]

【実施例】



実施例1

A 1 源として金属A 1、I n 源として金属I n を用いて、直径130 m m の A 1 ターゲット上に、被覆率20%のI n 金属シートを置き、アルゴン:窒素ガス:酸素ガス (A r:N:O比=5:5:0.1) の混合ガスを用いて、高周波スパッタ法によりA 1_y I 1_x O 1_x N 1_y を作製した。成膜時間は3時間、成膜温度は80℃とした。得られた酸化窒化物熱電材料は、A 1_x O $1_$

得られた酸化窒化物熱電材料の100~700℃におけるゼーベック係数の温度依存性を示すグラフを図4に示す。図4から、この酸化窒化物熱電材料が、100~700℃の温度範囲において、絶対値が50μV/K以上のゼーベック係数を示すことがわかった。

さらに、この酸化窒化物熱電材料について、直流四端子法により測定した電気抵抗率の温度依存性を示すグラフを図5に示す。図5から、この酸化窒化物熱電材料の電気抵抗率は、温度の上昇に伴って減少する半導体的挙動を示し、700 $\mathbb C$ では、 10^{-4} Ω m以下という低い値であった。

[0021]

実施例2

ここでは、構成元素数を増加させた場合の例を示す。実施例1の組成にさらに Gaを加え、実施例1と同様な方法で、一般式:A10.23In0.70Ga 0.0700.40N0.60で示される酸化窒化物熱電材料を作製した。

得られた酸化窒化物熱電材料の100~700℃におけるゼーベック係数の温度依存性を示すグラフを図6に示す。図6から、この酸化窒化物熱電材料が、100~700℃の温度範囲において、絶対値が50μV/K以上のゼーベック係数を示すことがわかった。

さらに、この酸化窒化物熱電材料について、直流四端子法により測定した電気 抵抗率の温度依存性を示すグラフを図7に示す。図7から、この酸化窒化物熱電 材料の電気抵抗率は、温度の上昇に伴って減少する半導体的挙動を示し、700



 $m{\mathbb{C}}$ では、実施例 $m{1}$ と同様に $m{1}$ 0 $m{0}$ 0 $m{m}$ という低い値であった。

[0022]

この種の熱電材料の構成元素数を増やすことは、電気的特性のみならず、熱伝導率にも影響を与えることが予想される。すなわち、SiやGe等の単元素半導体に比べ、SiとGeの混晶組成、例えばSiO.5GeO.5では熱伝導率が20分の1程度になることから類推して、本酸化窒化物熱電材料においても、混晶組成を複雑化していくことは熱伝導率を低減化に導き、性能向上をもたらすと考えられる。すなわち、実施例2のように、混晶を複雑化することにより電気的性能が大幅に変化しない場合、性能指数はさらに向上しているものと考えられる

[0023]

実施例3~6

原料として用いる遷移元素化合物を、表1に示す化合物に代えたこと以外は、実施例1と同様にして、一般式: $A_{0.20}^{Ga}$ 0. 15^{In} 0. 65^{M} 0. 20^{O} 0. 45^{N} 0. 55^{C} で示される酸化窒化物熱電材料を作製した。式中、Mは遷移金属(Ni、Fe、Co、Mn)の少なくとも一種類を含むものである。

得られた各酸化窒化物熱電材料について、ゼーベック係数及び電気抵抗率の測 定結果を表1に示す。

[0024]

【表1】

一般式: Al _{0.20} Ga _{0.15} In _{0.65} M _{0.20} O _{0.45} N _{0.55} z=0.20, y=0.15, x=0.65, u=0.20, s=0.45, t=0.55							
No.	種類及び原料	(μV/K)	(10-4Ωm)	(°С)			
3	Ni	110	3.2	600			
4	Fe	80	4.1	600			
5	Со	70	4.2	600			
6	Mn	69	2.5	600			



実施例7~22

原料として用いる希土類元素を表2に示す元素に代えたこと以外は、実施例1と同様にして、一般式: $A_{0.20}^{Ga}$ 0. 19^{In} 0. 61^{R} 0. 20^{O} 0. 42^{N} 0. 60^{C} で示される酸化窒化物熱電材料を作製した。Rとしては、それぞれSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuから選ばれる希土類元素を用いた。

得られた各酸化窒化物熱電材料について、ゼーベック係数及び電気抵抗率の測 定結果を表2に示す。

[0026]

【表2】

一般式: Al₄Ga¸InҳR√O₅Nۥ								
z=0.20, y=0.19, x=0.61, v=0.20, s=0.42, t=0.60								
実施例 .		ゼーベック係数		測定温度				
No.	種類及び原料	(μV/K)	(10–4Ωm)	(℃)				
7	Gd	120	1.2	700				
8	Sc	85	2.2	600				
9	Y	84	21	600				
10	La	80	45	500				
11	Ce	75	80	500				
12	Pr	77	59	500				
13	Nd	53	91	500				
14	Sm	91	3.1	700				
15	Eu	65	· 19	500				
16	Tb	103	1.1	700				
17	Dy	104	1.9	700				
18	Но	71	17	500				
19	Er	66	29	500				
20	Tm	70	80	600				
21	Yb	70	39	500				
22	Lu	66	30	500				

[0027]

これらの希土類元素を添加した各実施例のものは、いずれも伝導型はN型となった。なかでも、Gd、Sc、Sm、Tbを用いたものは低い抵抗率と高いゼー



ベック係数を同時に満たしており、熱電変換材料として利用が可能である。

また、これらの希土類添加組成では実施例2と同様の理由から、混晶化の効果 により熱伝導率の低減が期待でき、性能指数の向上が期待できる。

[0028]

実施例23~25

実施例1と同様にして、一般式 A^{1} 0. 18^{Ga} 0. 17^{In} 0. 65^{O} s N t で示される酸化窒化物熱電材料を作製した。得られた各酸化窒化物熱電材料について、ゼーベック係数及び電気抵抗率の測定結果を表3に示す。

[0029]

【表3】

一般式: Al₂Ga₂In₂OεNt z =0.18、y =0.17、x =0.65							
No.		(μV/K)	(10-4Ωm)	(℃)			
23	s=0.10、t=0.90	89	0.62	700			
24	s=0.21、t=0.80	101	0.71	700			
25	s=0.40、t=0.55	116	1.52	700			
比較例 1	s=0.80、t=0.21	測定不可能	10 Ωm				

[0030]

実施例23、24及び25を比較すると、Oの組成比率が大きくなるに従い、ゼーベック係数及び抵抗率が増大する傾向を示している。このことはOの増加が電子濃度を減少させていることを意味する。N型伝導はOおよびNの導入による欠陥発生が原因と考えられるため、Oの組成sを調整することで、最適な特性を持つ材料を実現できる。

[0031]

また、本発明の有効性を示すため、本発明に規定する範囲外の組成を持つ試料を作製し、同様の評価を行った結果を、表 3 中に比較例 1 として示した。この比較例 1 では、酸素原子Oの組成が s=0. 8 であり、この場合、抵抗は約 1 Ω m、ゼーベック係数はノイズのため測定不能であった。



【発明の効果】

本発明の酸化窒化物熱電材料は、低毒性の元素のみで構成されているものの、 高いゼーベック係数と低い電気抵抗率を有し、耐熱性、化学的安定性等に優れた 酸化窒化物熱電材料である。このため、熱電変換材料としての利用及び取り扱い が容易であり、従来の金属間化合物材料では不可能であった高温の熱源を用いる 熱電変換材料として極めて有用である。

本発明の酸化窒化物材料を熱電変換システム中に組み込むなどの方法で、これまで大気中に廃棄されていた熱エネルギーの有効利用を図ることが可能である。

【図面の簡単な説明】

- 【図1】 (a) は、石英ガラス基板のX線回折パターン図である。(b) は、実施例1で得られた石英ガラス基板上に作製された酸化窒化物熱電材料薄膜のX線回折パターン図である。
- 【図2】 実施例1で得られた酸化窒化物熱電材料のEDX分析パターンである。
- 【図3】 本発明の酸化窒化物熱電材料を熱電変換材料として用いた熱電変換素子の一例の模式図である。
- 【図4】 実施例1で得られた酸化窒化物熱電材料の100~700℃におけるゼーベック係数の温度依存性を示すグラフである。
- 【図5】 実施例1で得られた窒化物熱電材料を、直流四端子法により測定 した電気抵抗率の温度依存性を示すグラフである。
- 【図6】 実施例2で得られた窒化物熱電材料の100~700℃におけるゼーベック係数の温度依存性を示すグラフである。
- 【図7】 実施例2で得られた窒化物熱電材料を、直流四端子法により測定した電気抵抗率の温度依存性を示すグラフである。

【符号の説明】

- 1・・・高温部用基板
- 2・・・低温部用基板
- 3・・・P型熱電変換材料



4・・・N型熱電変換材料

5・・・電極

6・・・ 導線

【書類名】

図面

【図1】

図 1 (a)

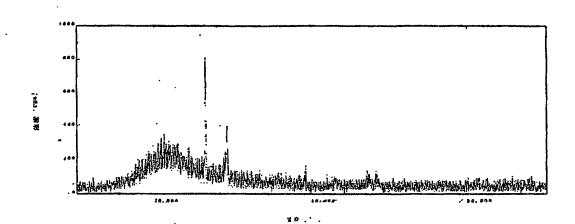
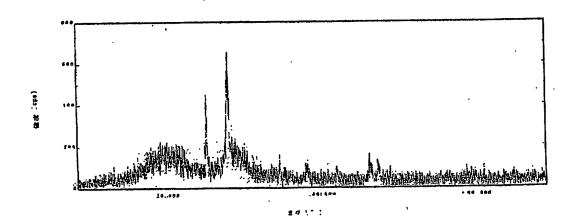


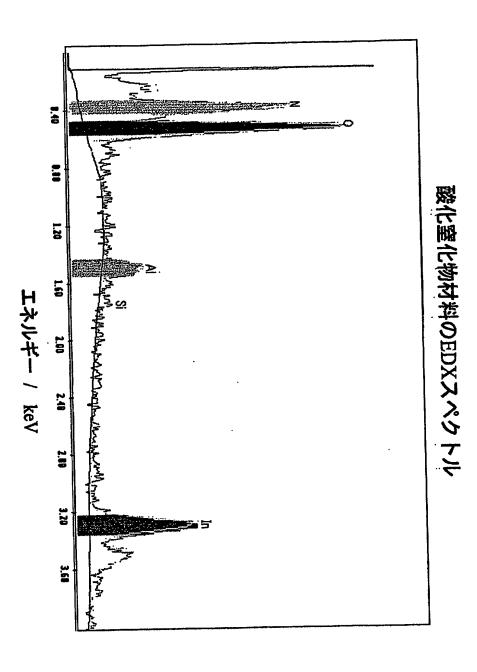
図1(b)





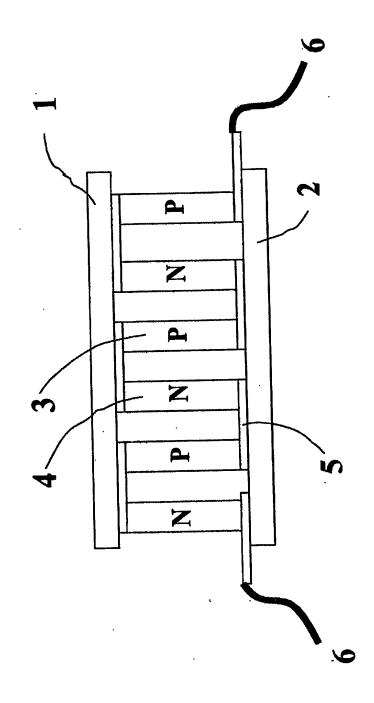
【図2】





出証特2003-3051259

【図3】

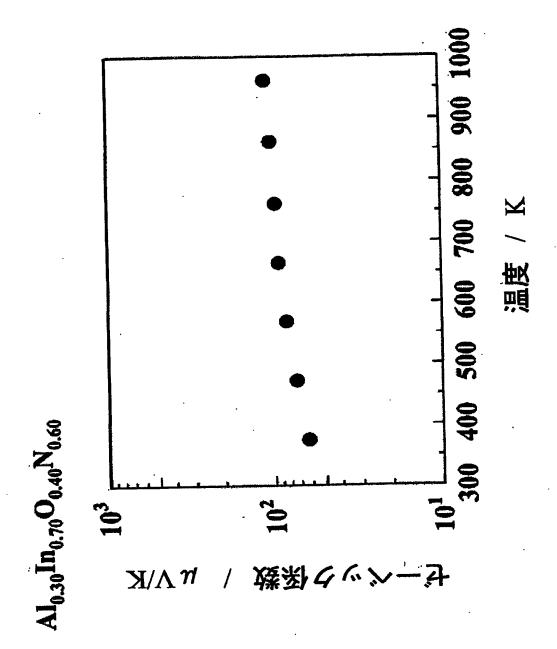


<u>図</u>



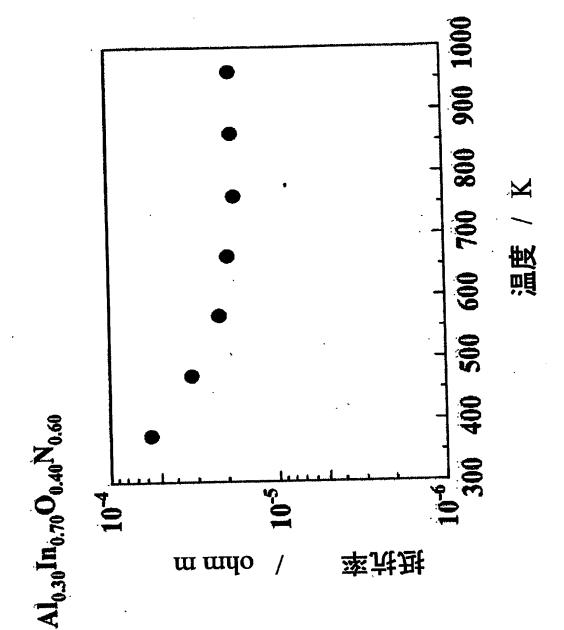
【図4】





【図5】

図の

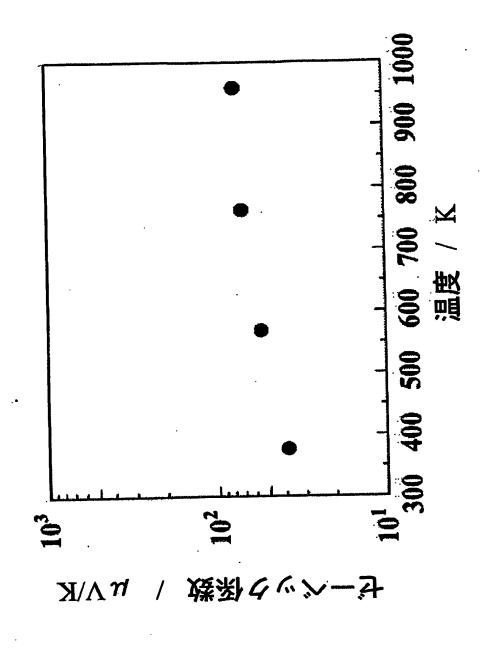




【図6】

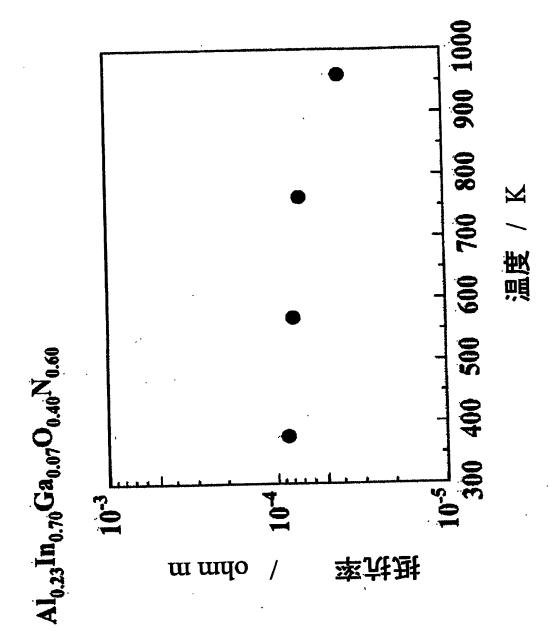
 $Al_{0.23}In_{0.70}Ga_{0.07}O_{0.40}N_{0.60}$

刻











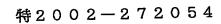
【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 毒性の少ない元素により構成され、耐熱性及び化学的耐久性等に優れ 、高い熱電変換効率を有する熱電変換材料を提供する。

【選択図】 なし







認定・付加情報

特許出願の番号

特願2002-272054

受付番号

50201398066

書類名

特許願

担当官

第五担当上席

0094

作成日

平成14年 9月19日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成14年 9月18日





識別番号

[301021533]

1. 変更年月日 2001年 4月 2日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区霞が関1-3-1

氏 名 独立行政法人産業技術総合研究所